

引用:王玉莹,马德阳,杨艺冉,等. 五种淀粉凝胶电解质的制备、表征及超级电容器研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2025,38(3):411-420.

Citation: WANG Yuying, MA Deyang, YANG Yiran, et al. Preparation and characterization of five kinds of starch gel electrolytes and their supercapacitors[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2025, 38(3): 411-420.

文章编号 1672-6634(2025)03-0411-10

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024050004

五种淀粉凝胶电解质的制备、表征及超级电容器研究

王玉莹,马德阳,杨艺冉,韩晓,王艺,布欣雨,周华伟

(聊城大学 化学化工学院,山东 聊城 252059)

摘要 采用碱促进淀粉凝胶化,且碱还能充当电解质的方法开发了以红薯、玉米、绿豆、莲藕和土豆为原料的 5 种绿色准固态淀粉凝胶电解质(Starch gel electrolyte,SGE)。通过挥发性和黏度实验表明,上述 SGE 在 70 °C 加热 100 min 条件下质量保持率(60%~80%)优于 KOH 电解质的质量保持率(55.56%);随着剪切速率的增加,SGE 的黏度呈下降的趋势。扫描电子显微镜结果表明,SGE 凝胶内部为多孔的网状结构。利用莲藕淀粉凝胶组装的超级电容器的比电容最高可达 14 F/g。SGE-超级电容器经 10 000 圈循环后的比电容保持率接近 100%,并且表现出优异的库伦效率。本研究为凝胶电解质在准固态和固态储能器件的应用提供了新思路。

关键词 淀粉;凝胶电解质;挥发性;准固态;超级电容器

中图分类号 TQ427.26;TM53

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



本文电子版文后有增强出版内容

Preparation and characterization of five kinds of starch gel electrolytes and their supercapacitors

WANG Yuying, MA Deyang, YANG Yiran, HAN Xiao,
WANG Yi, BU Xinyu, ZHOU Huawei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract This paper adopted the simple method to develop five kinds of green quasi-solid starch gel electrolyte (SGE) of sweet potato, corn, mung bean, lotus root and potato. In this method, KOH promoted the starch to form a gel, and could also act as an electrolyte. The results of volatility and viscosity of SGE show that the mass retention of SGE is 60%~80% at 70 °C for 100 min, which is higher than that of KOH solution (55.56%). The viscosity of SGE decreases with increasing the shear rate. A porous mesh is observed in the SGE by scanning electron microscope. The specific capacitance of the supercapacitor assembled with lotus root starch gel is up to 14 F/g. After 10 000 cycles, the specific capacitance retention rate of SGE-supercapacitor is close to 100%, and it shows excellent coulomb efficiency. This study provides new ideas for the development of gel electrolyte.

Keywords starch; gel electrolyte; volatility; quasi-solid state; supercapacitor

收稿日期:2024-05-20

基金项目:山东省自然科学基金项目(ZR2016BQ20)资助

通信作者:周华伟,男,汉族,博士,副教授,研究方向:电化学储能,E-mail:zhouhuawei@lcu.edu.cn.

0 引言

开发绿色可再生的高性能储能材料是缓解能源危机和环境污染问题的有效途径之一^[1-3]。超级电容器具有功率密度高、循环寿命长、库仑效率高、工作温度范围广和安全性高等优点,是未来储能技术发展的理想选择之一^[4]。作为超级电容器的重要构件之一,电解质对超级电容器的性能有着直接的影响^[5-6]。电解质主要分为液态电解质、准固态电解质以及固态电解质^[7]。其中液态电解质虽具有优异的离子电导率,但其高挥发性、易燃和易泄露等问题降低了超级电容器的安全性能^[8-9]。固态电解质虽具有不易泄露和不易挥发等优点,但其较低的离子电导率限制了其电化学性能^[10]。准固态电解质(凝胶电解质^[11])将液态电解质承载在凝胶聚合物的三维网络结构中^[12],改善了传统液体电解质易泄露和固态电解质离子电导率低等缺点^[13-15]。

目前被开发的凝胶聚合物主要有聚氧化乙烯(PEO)、聚丙烯酸钾(PAAK)和聚乙烯醇(PVA)等^[16-17]。Lewandowski 等人^[18]比较了 PEO-KOH-H₂O 凝胶电解质(Gel Electrolyte, GE)以及 6 mol/L KOH 水溶液电解质中的电化学性能,其电容器 C_s 值分别为 93 和 90 F/g。Iwakura、Nohara 以及 Wada 等人^[19-21]都对磺化交联 PAAK(PAAK-KOH-H₂O)GE 的电化学电容器进行了研究;Wada 等人制备的 PAAK-KOH-H₂O GE 电容器 C_s 值高于 10 mol/L KOH 电解质电容器,达到 150 F/g,这是因为 GE|电极界面更为稳定。Choudhury 等人^[22]利用 PVA/聚丙烯酸共混聚合物基体分别与酸性的 HClO₄、碱性的 NaOH 以及中性的 NaCl 制备了三种不同性质的 GE,这为制备能适应多种溶剂的聚合物基体提供了研究参考。Liu 等人^[23]以 PVA-H₂SO₄ GE 组装了高度柔性的准固态超级电容器,能量密度可达 7.1 W·h/kg,并且其漏电流仅为 17.2 μ A。Lian 等人^[24]研究了 PVA-杂多酸 H₄SiW₁₂O₄₀ GE 在超级电容器中的应用,该复合 GE 具备较高的电导率(0.01 S/cm),超级电容器表现出较高的 C_s 和良好的稳定性。

然而,目前研究较多的聚合物主体如 PVA、PEO 等合成高分子聚合物,虽然它们具有较高的离子电导率和优异的机械性能,但这些聚合物本身不能生物降解,对环境具有一定的危害。鉴于对绿色环保和安全稳定的考虑,传统聚合物的这些缺点限制了它们在超级电容器领域的进一步发展和应用。因此,设计并制备一种绿色环保的新型 GE 是极为重要的^[25]。

淀粉可从玉米、马铃薯、甘薯和葛根等生物质中进行提取,具有绿色环保的优点。目前以生物质淀粉为 GE 的相关报道较少,淀粉凝胶准固态电解质是否具有较低的挥发性、较好的黏度以及优异的电化学性能尚不明确,研究淀粉凝胶电解质(Starch gel electrolyte, SGE)在超级电容器中的应用具有重要意义。本文中采用碱促进淀粉凝胶化,且碱还能充当电解质的方法制备了 5 种 SGE。并进一步研究了其微观形貌、挥发性、黏度等性能;通过循环伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)、恒电流充放电(Galvanostatic charge/discharge, GCD)和电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)等电化学技术手段研究了三电极体系和超级电容器的电化学性能。

1 实验部分

相关试剂及仪器信息见支撑材料。

1.1 淀粉凝胶的制备

将 40 mL 质量分数分别为 11%、20%、27%、33%、38%、43%和 47%的淀粉溶液与 40 mL KOH 溶液(4 mol/L)混合,使用增力搅拌器搅拌 30 min,密封静置后得半透明胶状样品。将样品放置在 25 °C 的真空干燥箱中进行脱气处理,制得质量分数分别为 5%、10%、14%、18%、22%、25%和 28%的红薯、玉米、土豆、绿豆和莲藕 5 种淀粉凝胶。

1.2 淀粉凝胶的表征

使用扫描电子显微镜(SEM)观察五种淀粉样品的微观结构。使用显微可视流变仪测量 SGE 的黏度。将装有 SGE 的称量瓶放置于加热板上进行加热,设置温度为 70 °C,加热 20 min,待其完全冷却后进行称量,重复 4 次,以 KOH 溶液(2 mol/L)作为参照组,质量保持率根据式(1)计算

$$x = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%, \quad (1)$$

式中 x 表示质量保持率, m_1 表示凝胶加热后剩余的质量, m_2 表示凝胶的初始质量。

1.3 电极材料的制备

将活性炭粉末涂抹在泡沫镍上制备电极:按质量比 8 : 1 : 1 的称取活性炭^[26](活性材料)、乙炔黑(导电剂^[27])、聚偏氟乙烯(Polyvinylidene fluoride, PVDF)(粘合剂^[28])置于研钵中,再加入适量 N-甲基吡咯烷酮(N-methylpyrrolidin-2-one, NMP)进行充分研磨,直至成为均匀的糊状液体。将此糊状液体均匀涂抹到两片直径为 10 mm 的泡沫镍上形成活性炭电极(三电极测试时泡沫镍正面的一半被涂料完全覆盖,超级电容器测试时泡沫镍的正面被涂料完全覆盖),放入 120 °C 烘箱中干燥 30 min,在电子天平上称量并计算活性炭的净负载量。绿豆、玉米、红薯、土豆和莲藕 SGE-超级电容器使用的电极片中活性物质负载量分别为 0.014 72、0.018 16、0.020 00、0.017 52 和 0.021 76 g。

1.4 三电极体系搭建与性能测试

三电极系统以工作电极、对电极(铂丝)与参比电极(饱和甘汞电极, SCE)组成。测试在恒温电解槽中进行,设置温度为 30 °C。使用电化学工作站测量 SGE-三电极体系的电化学性能。CV 测试在不同扫描速率下(10、20、30、40、50 mV/s)进行,工作电位范围为 -0.2~0.2 V。GCD 测试在 0.2 A/g 电流密度下进行,工作电位范围为 0~0.21 V。EIS 测试频率范围为 0.05~10⁵ Hz,振幅设置为 5 mV,电位设置为 0 V。

1.5 超级电容器的制备与性能测试及计算方法

首先,将 SGE 和两片电极片组装成三明治结构的扣式超级电容器^[29],用封口机进行封装。由于凝胶的浓度较大,因此在加 SGE 时采用玻璃棒引流的方式,使淀粉凝胶缓慢均匀地覆盖在电极片上。使用电化学工作站测量 SGE-超级电容器的电化学性能。在不同扫描速率下(10、20、30、40、50 mV/s)进行 CV 测试,工作电位范围为 0~0.8 V。在电流密度分别为 1.20、0.16、0.07、0.04、0.03 A/g 下进行 GCD 测试,工作电位范围为 0~0.8 V。EIS 测试条件^[30-32]:测试频率范围为 0.05~10⁵ Hz,振幅设置为 5 mV,电位设置为 0.2 V。使用蓝电测试系统测试超级电容器的恒电流充放电长循环性能,在 1.2 A/g 电流密度下进行 10 000 次充放电循环测试。使用蓝电测试系统对超级电容器进行自放电测试。将超级电容器充电到 0.8 V 后,记录超级电容器的电压随时间的变化情况,直至电压降为 0.1 V。

根据 CV 曲线计算比电容如

$$C_m = \frac{\int I dV}{v \Delta V_m}, \quad (2)$$

式中 C_m 为活性电极材料的质量比电容(F/g); I 为氧化电流或还原电流(A); v 为电压扫描速率(V/s); m 为工作电极负载的活性物质的质量(g); ΔV 为电压扫描范围(V);其中 $\int I dV$ 在数值上为闭合的 CV 曲线所包围图形的面积的一半。

根据 GCD 曲线计算质量比电容如

$$C_m = \frac{I \Delta t}{\Delta V m}, \quad (3)$$

式中 I 为放电电流(A); Δt 为放电时间(s); ΔV 为充放电电压范围(V)。

能量密度的计算公式如

$$E = \frac{1}{2} C V^2, \quad (4)$$

式中 E 为能量密度(W·h/kg 或 W·h/cm³), C 为比电容(F/g 或 F/cm²), V 为工作电压窗口(V)。

库伦效率的计算如

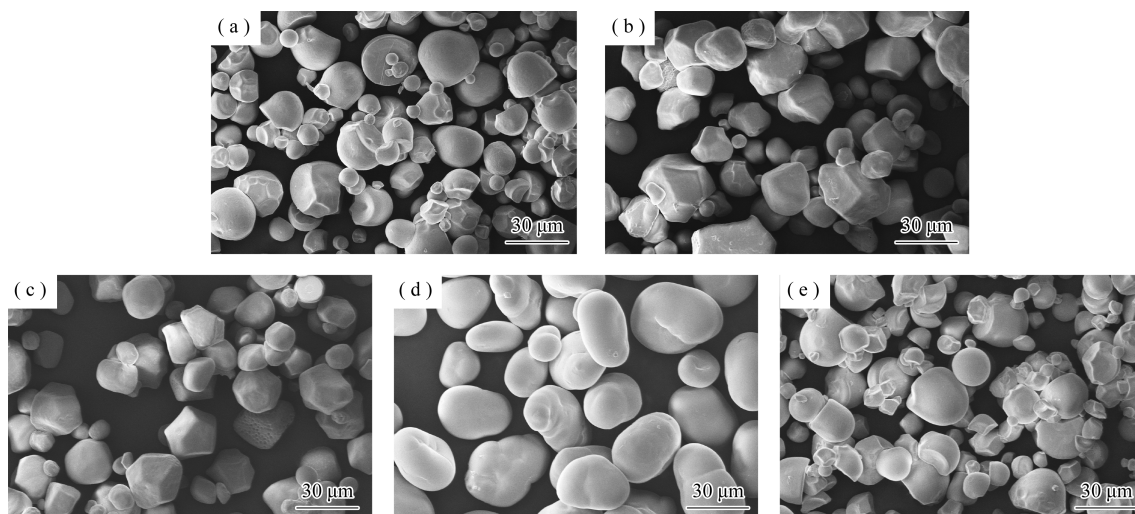
$$\eta = \frac{t_d}{t_c} \times 100\%, \quad (5)$$

式中 t_c 为充电时间(s), t_d 为放电时间(s)。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌

图 1 是 5 种淀粉样品的 SEM 图,可以看出,5 种淀粉的形态和粒度存在差异,如表 1 所示。



注:(a) 土豆淀粉;(b) 红薯淀粉;(c) 玉米淀粉;(d) 绿豆淀粉;(e) 莲藕淀粉的 SEM 图。

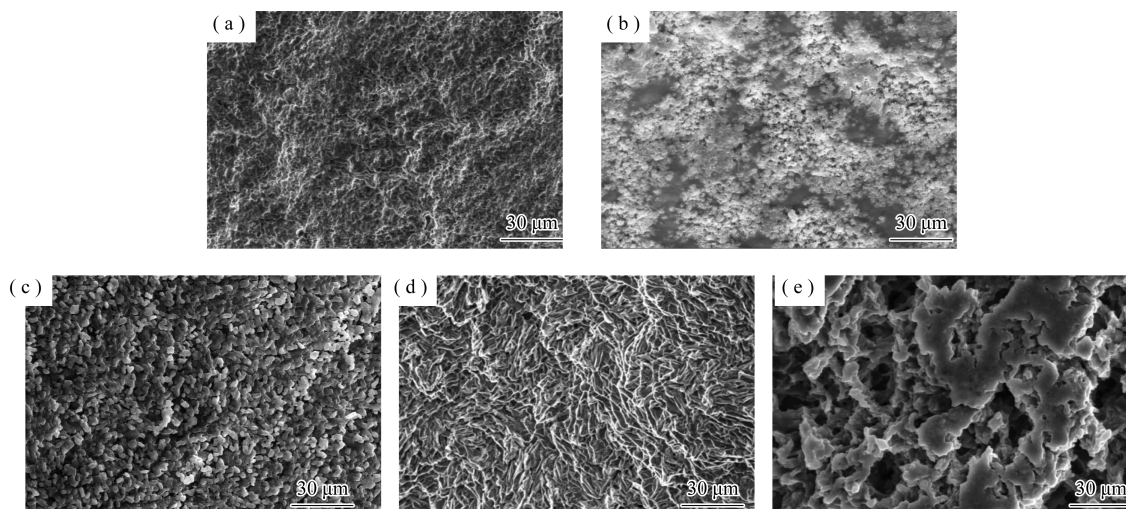
图 1 5 种淀粉的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of five starches

表 1 五种淀粉的形态和粒度

Tab. 1 Morphologies and particle sizes of five starches

Starch	Morphology	Particle size/ μm
mung bean	pebble shaped	10~25
corn	spherical and polyhedral shapes	7~17
sweet potato	most polyhedral and a few spherical	5~23
potato	most spherical and a few polyhedral	5~20
lotus root	most spherical and a few polyhedral	3~15



注:(a) 绿豆淀粉凝胶;(b) 土豆淀粉凝胶;(c) 玉米淀粉凝胶;(d) 红薯淀粉凝胶;(e) 莲藕淀粉凝胶。

图 2 淀粉凝胶的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of SGEs

利用 SEM 对冷冻干燥之后的 SGE 的形貌进行表征。图 2 为 5 种 SGE 的 SEM 图。从图中可看出,冷冻干燥后 SGE 为相互连接的多孔的网络结构,具有介孔结构。在土豆和玉米 SGE 的 SEM 图中可以看到凝胶上负载了一些粒径更小的 KOH 颗粒。同时,对 SGE 进行 EDS 表征(图 S1),结果表明 SGE 中含有钾元素。而从莲藕 SGE 的 SEM 图可以看到,相互交联的凝胶之间形成了更大的孔结构,这些孔结构有利于离子的传输和扩散。

2.2 SGE 挥发性分析

GE 的挥发性是影响其泄漏率的关键因素,因此对比了质量分数均为 18% 的 5 种淀粉凝胶在 70 °C 下保持 100 min 的挥发性,并且用 KOH 溶液(2 mol/L)电解质作为对比样品,其结果如图 3 所示。绿豆、土豆、玉米、莲藕和红薯的 SGE 的质量保持率分别为 78.93%、71.95%、71.69%、63.65% 和 62.19%,呈现出依次减小的规律,且明显大于 2 mol/L KOH 溶液电解质的质量保持率(55.56%)。此外,还研究了同一种 SGE 含不同质量分数的淀粉的挥发性,如图 S2 所示。结果表明随着淀粉质量分数的增大,SGE 的挥发性逐渐减小。以上结果表明,相较于常规的 2 mol/L KOH 液态电解质,SGE 挥发性更小,热稳定性更好,有利于在超级电容器中的应用。

2.3 SGE 的黏度和性状分析

将盛放有不同质量分数的 SGE 的玻璃瓶倒置,观察其流动性。从图 4(从左到右浓度逐渐增加)中的流动性可以看出,由低浓度到高浓度 SGE 的下滑速度逐渐减慢,这说明随着淀粉的质量分数不断增加,淀粉凝胶的流动性减小,逐渐接近固态。

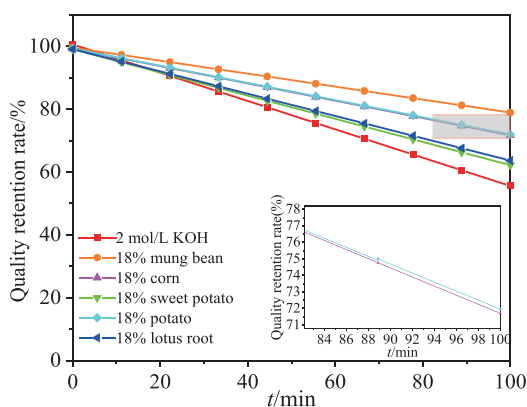
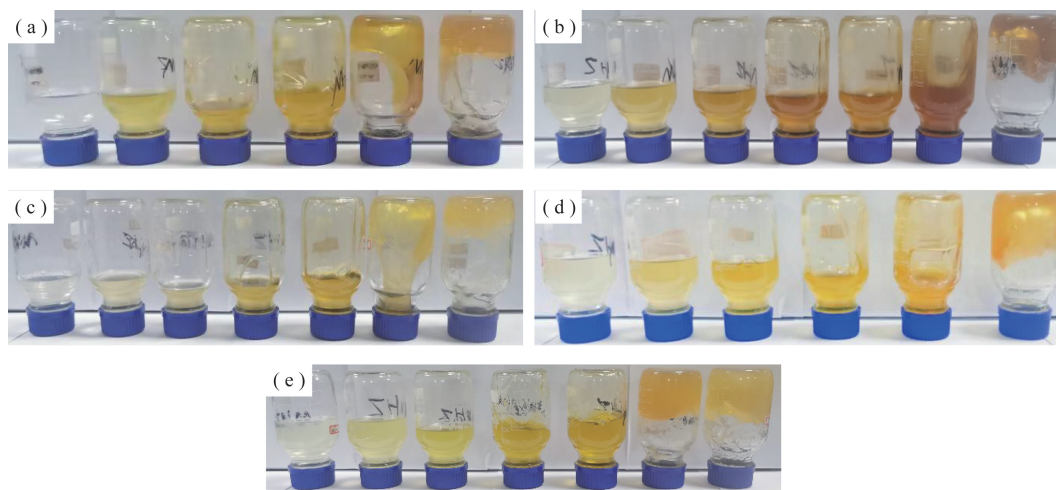


图 3 5 种 SGE 和 2 mol/L KOH 电解质的挥发性分析曲线

Fig. 3 Volatility analysis curves of five kinds of SGEs and 2 mol/L KOH electrolyte



注:(a) 绿豆;(b) 土豆;(c) 红薯;(d) 莲藕;(e) 玉米。

图 4 5 种 SGE 的外观状态照片

Fig. 4 The photo pictures of SGEs with different concentrations

同时,通过碘染法定性地对 5 种淀粉进行表征,碘液中的碘离子会与支链淀粉生成紫红色络合物,与直链淀粉生成蓝色络合物。从图 5 中可以看到,与碘液中的碘离子混合后,红薯和玉米淀粉为紫红色,莲藕和土豆淀粉为蓝紫色,绿豆淀粉为蓝色,说明玉米、红薯、莲藕、土豆和绿豆淀粉中直链淀粉的含量依次增大。5 种淀粉在形态、粒度以及直链淀粉与支链淀粉的比例等方面存在差异,这会影响淀粉的黏度等性质,进而影响形成的 SGE 的微结构和电化学性质。

对淀粉质量分数均为 18% 的 5 个 SGE 的黏度进行测定,结果如图 6 所示。发现随着剪切速率的增大,黏度呈下降的趋势。在剪切速率为 0.1 s^{-1} 时,红薯 SGE、绿豆 SGE、土豆 SGE、莲藕 SGE 和玉米 SGE 的黏

度分别为 0.012、0.016、0.021、0.028 和 0.106 kPa·s,呈现出依次增大的规律。将不同质量分数的同一种淀粉凝胶的黏度进行对比,如图 S3 所示,发现随着质量分数不断增大,淀粉凝胶的黏度逐渐增大。SGE 黏度与剪切速率之间的关系符合幂律模型:

$$\mu = A\gamma^{n-1}, \quad (6)$$

式中 μ 为视黏度,单位 mPa·s; A 为稠度系数,单位 mPa·s; n 为幂律指数。



注:(a) 红薯淀粉;(b) 玉米淀粉;(c) 绿豆淀粉;(d) 莲藕淀粉;(e) 土豆淀粉。

图 5 碘染法淀粉颜色变化图

Fig. 5 Starch color change chart during the iodine staining

2.4 三电极体系电化学性能分析

测试了不同质量分数的 SGE-三电极体系在扫描速率为 30 mV/s 下的 CV 曲线(图 S4)。CV 曲线都接近于矩形,不存在氧化还原峰,对称性好,几乎无极化现象,并且随着质量分数的增大其电流密度逐渐减小。5 种 SGE 中玉米 SGE 的电流密度稍大[图 7(a)]。EIS 结果如图 S5 所示,随着淀粉质量分数的增大,在高频区与横轴的交点逐渐增大,说明 SGE 的本体电阻逐渐增大,且均大于 KOH 溶液(2 mol/L)的电阻。高频部分的半圆半径整体上逐渐增大,说明其电荷传输电阻逐渐增大,且均大于 KOH-三电极体系的电荷传输电阻。此外,低频区扩散曲线的斜率逐渐减小,说明体系内扩散阻抗逐渐增大,且均大于 2 mol/L KOH-三电极体系的扩散阻抗^[33-34]。EIS 结果表明 5 种 SGE 中玉米 SGE-三电极体系的低频区斜率更大,扩散阻抗更小[图 7(b)]。EIS 结果与 CV 结果保持一致。考虑到 SGE 的挥发性、黏度和可操作性,对比了 25%淀粉凝胶的 GCD

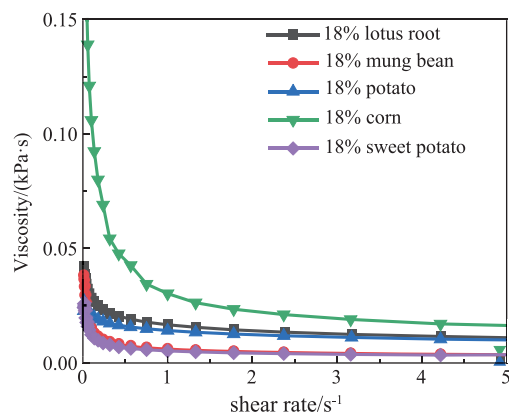


图 6 5 种 SGE 的黏度曲线

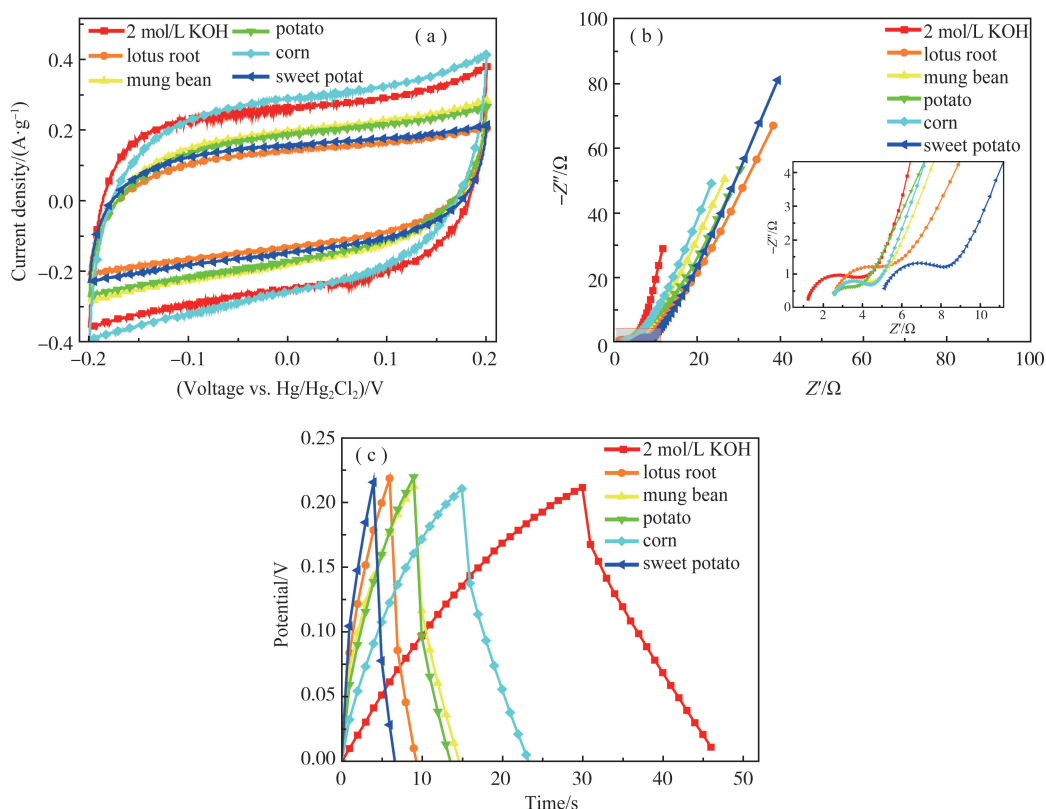
Fig. 6 Viscosity curves of five SGEs

性能。图 7(c)是 0.2 A/g 电流密度下的 GCD 曲线,从图中可以看出,所有的 GCD 曲线都是接近对称的等腰三角形,电化学性能相对稳定。SGE-三电极体系充放电一圈的时间小于 2 mol/L KOH-三电极体系。

2.5 超级电容器性能分析

图 8(a)是 SGE-超级电容器在扫描速率为 30 mV/s 下的 CV 曲线,从结果可以看出 SGE-超级电容器的 CV 曲线的面积稍大于 2 mol/L KOH-超级电容器的 CV 曲线的面积,说明其电容性能比 KOH-超级电容器稍好。不同扫描速率(0.01、0.02、0.03、0.04 和 0.05 V/s)下超级电容器的 CV 曲线如图 S6 所示。根据 CV 计算结果可以看出 SGE-超级电容器的比电容随扫速的增加整体上均呈下降的趋势,和 KOH-超级电容器的规律一致[图 8(b)]。不同充放电电流密度(1.20、0.16、0.07、0.04 和 0.03 A/g)的 GCD 曲线如图 S7 所示,发现随着电流密度的减小,器件充放电一圈所需的时间分别为 10、100、300、500 和 800 s 左右。充放电一圈的时间(t)随电流密度(J)的变化曲线如图 S8(a)所示。进一步做出 $\ln t$ 随 $\ln J$ 变化的曲线图,如图 S8(b)所示,发现该图呈现良好的线性拟合关系。根据 GCD 曲线计算出的比电容-电流密度之间的关系[图 8(c)],SGE-超级电容器的比电容随电流密度的增加均呈下降的趋势。图 8(d)是 0.07 A/g 电流密度下的充放电曲线,具体的超级电容器的性能参数见表 2。整体来看,5 种 SGE-超级电容器和 2 mol/L KOH-超级电容器

的充放电 1 圈的时间相近,说明两者的充放电性能接近^[35-36]。图 8(e)是器件的 EIS 曲线,5 种 SGE 组成的超级电容器等效串联阻抗(0.48~1.32 Ω)、电荷传输电阻均和 KOH 电解质(2 mol/L)的性能相近。图 8(f)是器件的自放电曲线,可以看出莲藕和土豆 SGE-超级电容器自放电性能要优于 KOH-超级电容器。超级电容器的循环稳定性是衡量一个器件寿命长短的重要依据,为了研究其循环稳定性,将超级电容器在 1.2 A/g 恒流条件下进行了 10 000 次 GCD 循环测试,结果如图 8(g)所示。5 种 SGE 淀粉凝胶器件的比电容和库伦效率的保持率均接近 100%,这表明 5 种 SGE-超级电容器均具有良好的循环稳定性^[37-38]。



注:(a) 在 30 mV/s 扫速下循环伏安曲线;(b) 交流阻抗曲线;(c) 25%质量分数时的充放电曲线。

图 7 SGE-三电极体系的电化学性能

Fig. 7 The electrochemical performances of the SGE-three electrode system

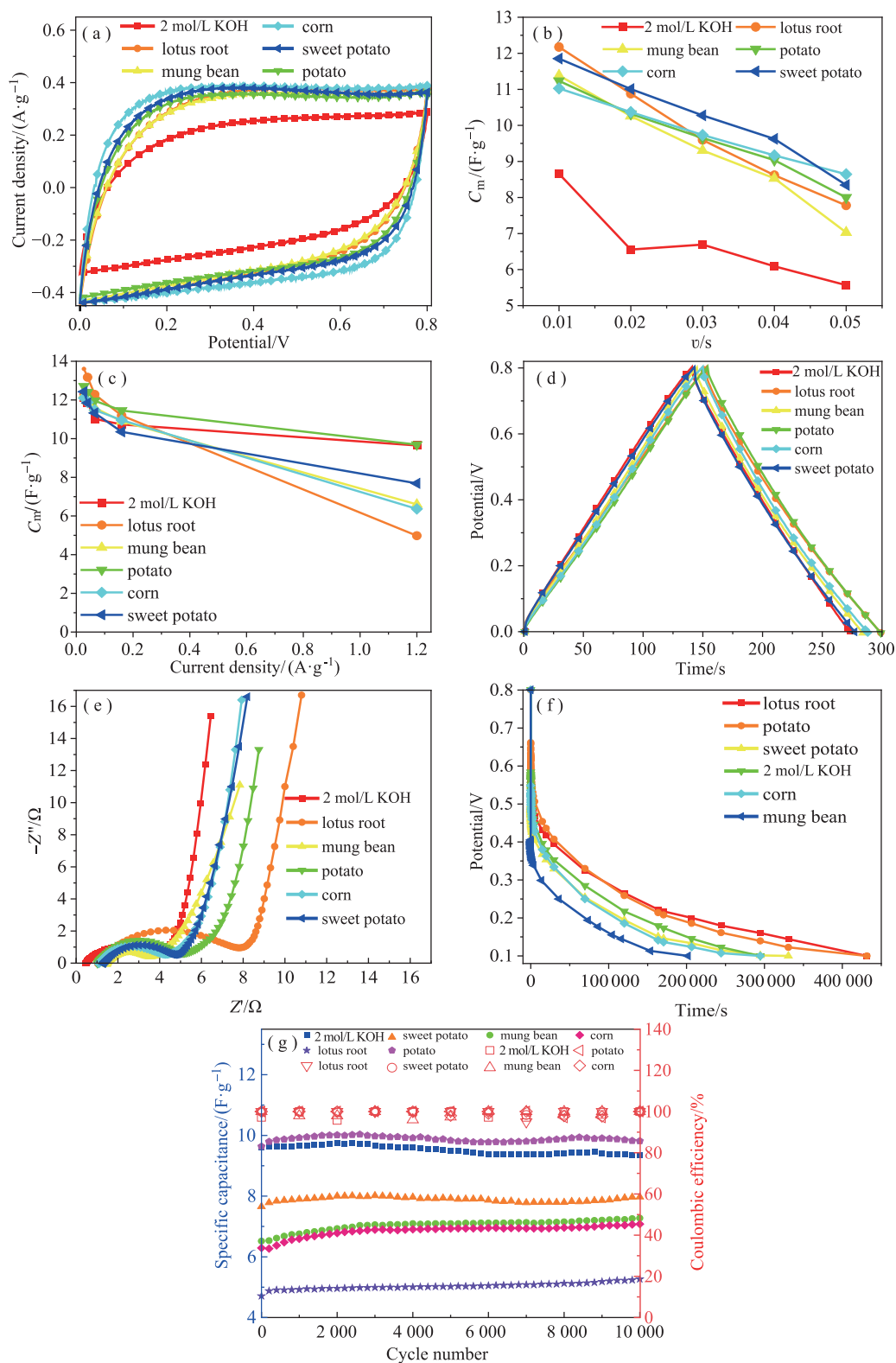
表 2 SGE-超级电容器在 0.07 A/g 恒流条件充放电性能

Tab. 2 Charge and discharge performances of SGE-supercapacitors under constant current of 0.07 A/g

SGE-performance of supercapacitors	Specific capacitance/(F·g ⁻¹)	Energy density/(W·h·Kg ⁻¹)	Coulombic efficiency/%
mung bean starch	11.29	1.00	96.53
corn starch	11.21	0.99	92.62
sweet potato starch	10.89	0.97	94.37
potato starch	11.78	1.05	94.77
lotus root starch	11.86	1.05	96.05
2 mol/L KOH	10.73	0.95	94.29

3 结论

本文制备了以红薯、玉米、土豆、绿豆和莲藕为原料的 5 种准固态 SGE,且测试了三电极体系和超级电容器的电化学性能。5 种准固态 SGE 有低挥发性、较高的黏度和优异的多孔结构。利用其组装的超级电容器的电化学性能与 2 mol/L KOH-超级电容器相当,且循环 10 000 次后的比电容保持率接近 100%,具有良好的循环稳定性和较高的库伦效率。该类 SGE 成本低、环保易得,具有较好的应用潜力。



注:(a) 在 30 mV/s 扫速下的循环伏安曲线;(b) 比电容扫速变化曲线;(c) 比电容电流密度变化曲线;(d) 充放电曲线;(e) 交流阻抗曲线;(f) 自放电曲线;(g) 稳定性曲线。

图 8 SGE-超级电容器的电化学性能

Fig. 8 The electrochemical performances of SGE-supercapacitor

参 考 文 献

- [1] GREEN M A, BREMNER S P. Energy conversion approaches and materials for high efficiency photovoltaics[J]. Nature Materials, 2017, 16(1): 23-34.

- [2] GOODENOUGH J B. Electrochemical energy storage in a sustainable modern society[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(1): 14-18.
- [3] DOU Q Y, PARK H S. Perspective on high energy carbon based supercapacitors[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2020, 3(3): 286-305.
- [4] 王文俊, 王美臻, 王丽娜, 等. 超级电容器电极材料制备及电化学性能分析[J]. *品牌与标准化*, 2024(4): 75-78.
- [5] PAL B, YANG S, RAMESH S Y, et al. Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review[J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(10): 3807-3835.
- [6] KOTZ R, CARLEN M. Principles and applications of electrochemical capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(15-16): 2483-2498.
- [7] ZHONG C, DENG Y D, HU W B, et al. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(21): 7484-7539.
- [8] CHENG X L, PAN J, ZHAO Y, et al. Gel polymer electrolytes for electrochemical energy storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(7): 1702184.
- [9] YE T T, LI L, ZHANG Y. Recent progress in solid electrolytes for energy storage devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(29): 2000077.
- [10] ZHAO D W, CHEN C J, ZHANG Q, et al. High performance, flexible, solid-state supercapacitors based on a renewable and biodegradable mesoporous cellulose membrane[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(18): 1700739.
- [11] FAN L Q, ZHONG J, WU J H, et al. Improving the energy density of quasi-solid-state electric double-layer capacitors by introducing redox additives into gel polymer electrolytes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(24): 9011-9014.
- [12] AHMED E M. Hydrogel: preparation, characterization, and applications: a review[J]. *Journal of Advanced Research*, 2015, 6(2): 105-121.
- [13] SHIN H, CHOI S J, CHOI S, et al. In situ gel electrolyte network guaranteeing ionic communication between solid electrolyte and cathode[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 546: 231926.
- [14] MA P, FANG Y Y, LI A, et al. Highly efficient and stable ionic liquid-based gel electrolytes[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(15): 7140-7151.
- [15] HYUN W J, THOMAS C M, HERSAM M C. Nanocomposite ionogel electrolytes: nanocomposite ionogel electrolytes for solid-state rechargeable batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(36): 2070149.
- [16] ZHANG Y P, SUN X W, PAN L K, et al. Carbon nanotube-zinc oxide electrode and gel polymer electrolyte for electrochemical supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480(2): 17-19.
- [17] TADESSE M G, LÜBBEN J F. Review on hydrogel-based flexible supercapacitors for wearable applications[J]. *Gels*, 2023, 9(2): 106-112.
- [18] LEWANDOWSKI A, ZAJDER M, FRACKOWIAK E, et al. Supercapacitor based on activated carbon and polyethylene oxide-KOH-H₂O polymer electrolyte[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(18): 2777-2780.
- [19] IWAKURA C, WADA H, NOHARA S, et al. New electric double layer capacitor with polymer hydrogel electrolyte[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, 6(2): A37-A39.
- [20] NOHARA S, WADA H, FURUKAWA N, et al. Electrochemical characterization of new electric double layer capacitor with polymer hydrogel electrolyte[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(6): 749-753.
- [21] WADA H, NOHARA S, FURUKAWA N, et al. Electrochemical characteristics of electric double layer capacitor using sulfonated polypropylene separator impregnated with polymer hydrogel electrolyte[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(27): 4871-4875.
- [22] CHOUDHURY N A, SHUKLA A K, SAMPATH S, et al. Cross-linked polymer hydrogel electrolytes for electrochemical capacitors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(3): A614-A620.
- [23] MENG C Z, LIU C H, CHEN L Z, et al. Highly flexible and all-solid-state paper like polymer supercapacitors[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(10): 4025-4031.
- [24] LIAN K, LI C M. Solid polymer electrochemical capacitors using heteropoly acid electrolytes[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(1): 22-24.
- [25] RAYUNG M, AUNG M M, AZHAR S C, et al. Bio-based polymer electrolytes for electrochemical devices: insight into the ionic conductivity performance[J]. *Materials*, 2020, 13(4): 838-846.
- [26] BARBIERI O, HAHN M, HERZOG A, et al. Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors[J]. *Carbon*, 2005, 43(6): 1303-1310.

- [27] SHI Y, ZHANG J, BRUCK A M, et al. A tunable 3D nanostructured conductive gel framework electrode for high performance lithium ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(22): 1603922.
- [28] CHEN H, LING M, HENCZ L K, et al. Exploring chemical, mechanical, and electrical functionalities of binders for advanced energy storage devices[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(18): 8936-8982.
- [29] EMMENEGGER C, MAURON P, SUDAN P, et al. Investigation of electrochemical double layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 124(1): 321-329.
- [30] CAO F F, ZHAO M T, YU Y F, et al. Synthesis of two-dimensional $\text{CoS}_{1.097}$ /nitrogen-doped carbon nanocomposites using metal-organic framework nanosheets as precursors for supercapacitor application[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(22): 6924-6927.
- [31] FENG J, SUN X, WU C Z, et al. Metallic few-layered VS_2 ultrathin nanosheets: high two-dimensional conductivity for in-plane supercapacitors[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(44): 17832-17838.
- [32] LI K Z, ZHAO B C, ZHANG H, et al. 3D porous honeycomb-like $\text{CoN-Ni}_3\text{N/N-C}$ nanosheets integrated electrode for high-energy-density flexible supercapacitor[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(28): 2103073.
- [33] WANG J, XU Y C, YAN F, et al. Template-free prepared micro/nanostructured polypyrrole with ultrafast charging/discharging rate and long cycle life[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(4): 2373-2379.
- [34] 谭婧萱, 闵祥飞, 王晓静, 等. 富钠反钙钛矿 Na_3SX ($X=\text{Br, I}$) 钠离子固态电解质的制备、结构及性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2023, 36(6): 65-70.
- [35] YANG Z P, JIA Y H, NIU Y T, et al. One-step wet-spinning assembly of twisting-structured graphene/carbon nanotube fiber supercapacitor[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 51: 434-441.
- [36] 巩颖颖, 吴延鸿, 尹昊天, 等. 负离子 PF_6^- 对还原解离反应的影响作用机理[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2022, 35(6): 51-57.
- [37] PAUL A, GHOSH S, KOLYA H, et al. Synthesis of nickel-tin oxide/nitrogen-doped reduced graphene oxide composite for asymmetric supercapacitor device[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 443: 136453.
- [38] WU X X, LIAO H, MA D, et al. A wearable, self-adhesive, long-lastingly moist and healable epidermal sensor assembled from conductive MXene nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(5): 1788-1795.

(责任编辑:蒲锡鹏)

支撑材料

Supporting Information

五种淀粉凝胶电解质的制备、表征及超级电容器研究

Preparation and characterization of five kinds of starch gel electrolytes and their supercapacitors

王玉莹,马德阳,杨艺冉,韩晓,王艺,布欣雨,周华伟

WANG Yuying, MA Deyang, YANG Yiran, HAN Xiao,

WANG Yi, BU Xinyu, ZHOU Huawei

(聊城大学 化学化工学院,山东 聊城 252059)

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

1 试剂及仪器

试剂:氢氧化钾(AR)购自天津市大茂化学试剂厂;聚乙烯醇(PVA, AR)购自上海国药集团化学试剂有限公司;乙炔黑(AR)购自东莞市致唯新材料有限公司;活性炭(AR)购自莱阳经济技术开发区精细化工厂;聚偏氟乙烯(PVDF, 化学纯)购自上海麦克林生化有限公司;N-甲基吡咯烷酮(NMP, 化学纯)购自上海麦克林生化有限公司。

仪器:XREM-200S 型增力电动搅拌器,金坛区西城新瑞仪器厂(江苏常州);WH200D-2K 型数字加热板,德国维根实验室设备;FIB-SEM-GX4 型扫描电子显微镜(SEM),美国赛默飞世尔科技有限公司;MCR 302 型显微可视流变仪,奥地利安东帕有限公司;MSK-160E 型电动纽扣电池封装机,合肥科晶材料技术有限公司;DH7003 型电化学工作站,江苏东华分析仪器有限公司;5V100mA8C 型蓝电电池测试系统 CT3001A,武汉市蓝电电子股份有限公司。

2 实验结果

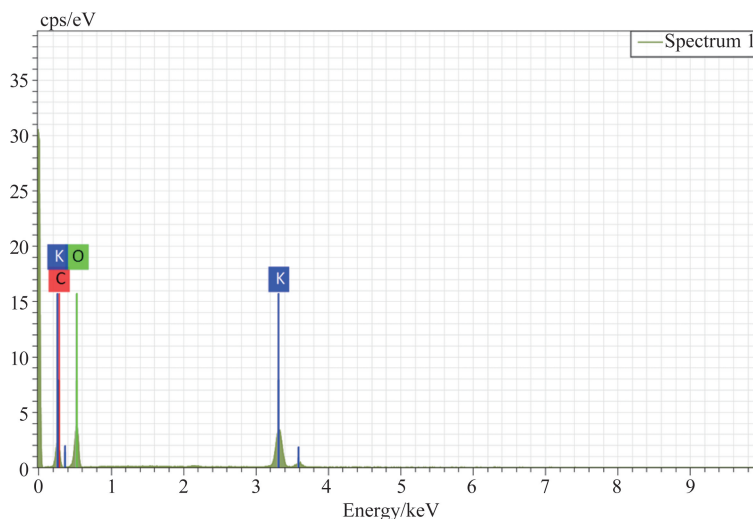
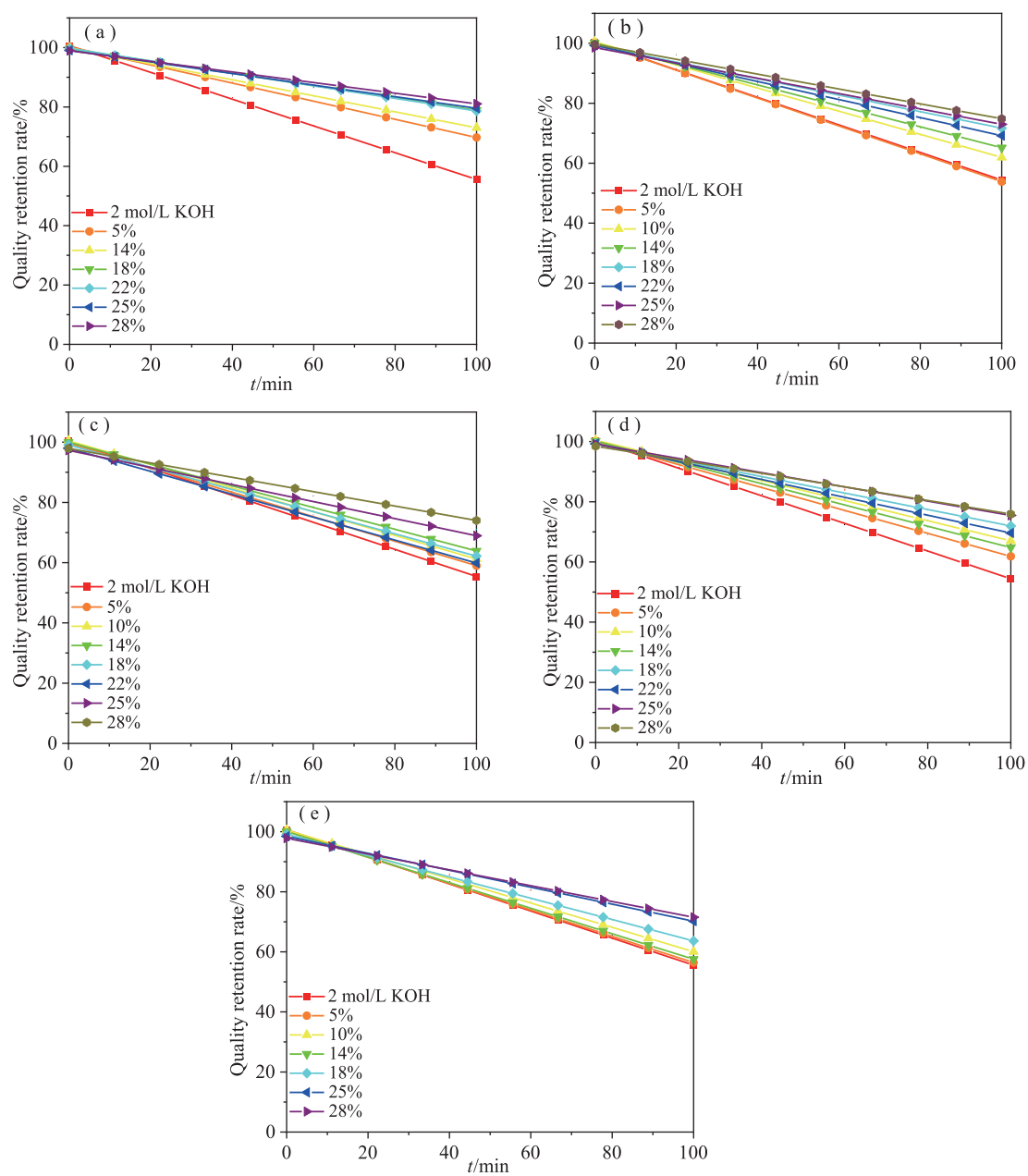


图 S1 淀粉凝胶的 EDS 表征图

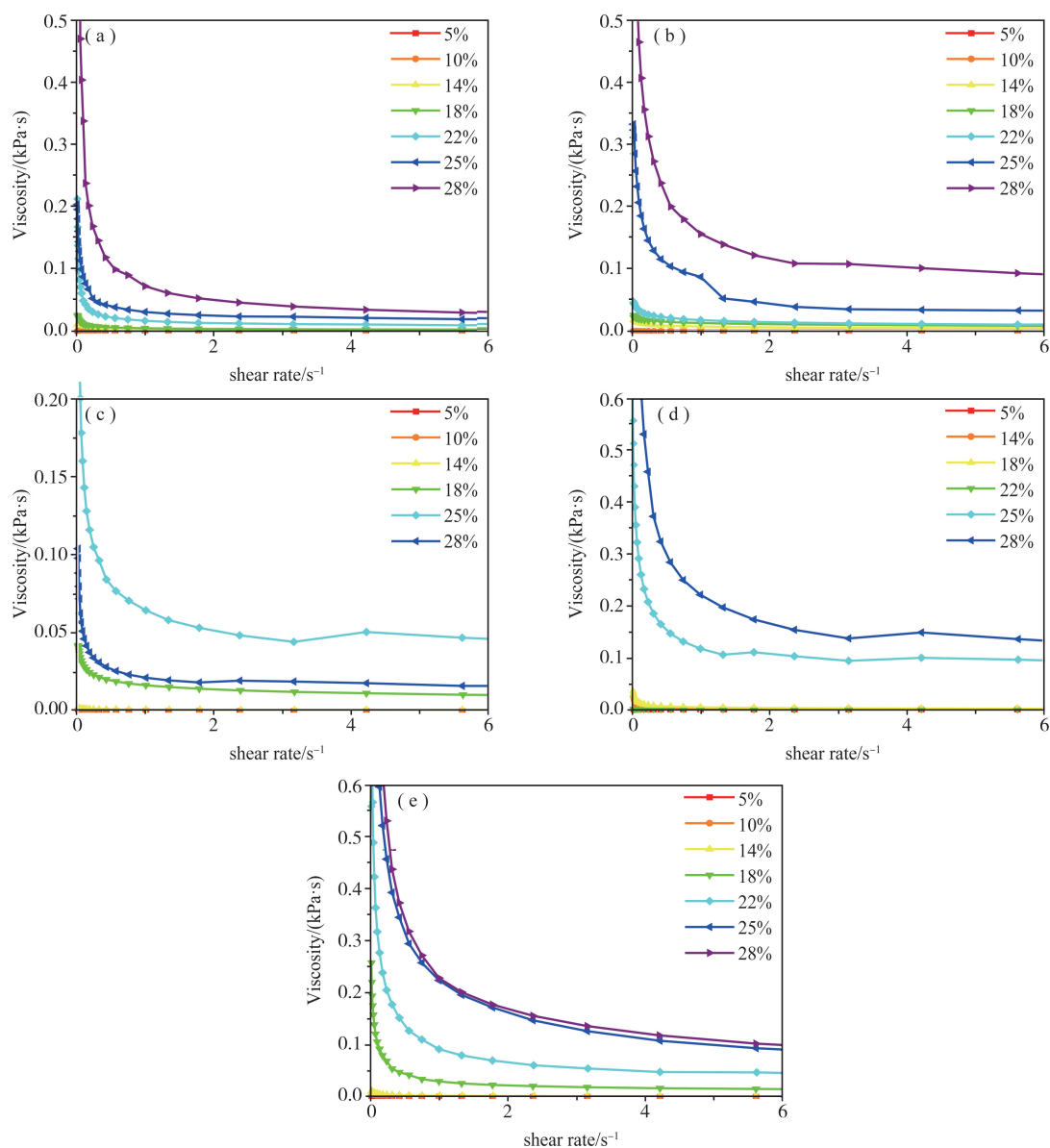
Fig. S1 EDS characterization diagram of starch gel



注: (a) 绿豆淀粉凝胶; (b) 玉米淀粉凝胶; (c) 红薯淀粉凝胶; (d) 土豆淀粉凝胶; (e) 莲藕淀粉凝胶。

图 S2 SGE 的挥发性分析曲线

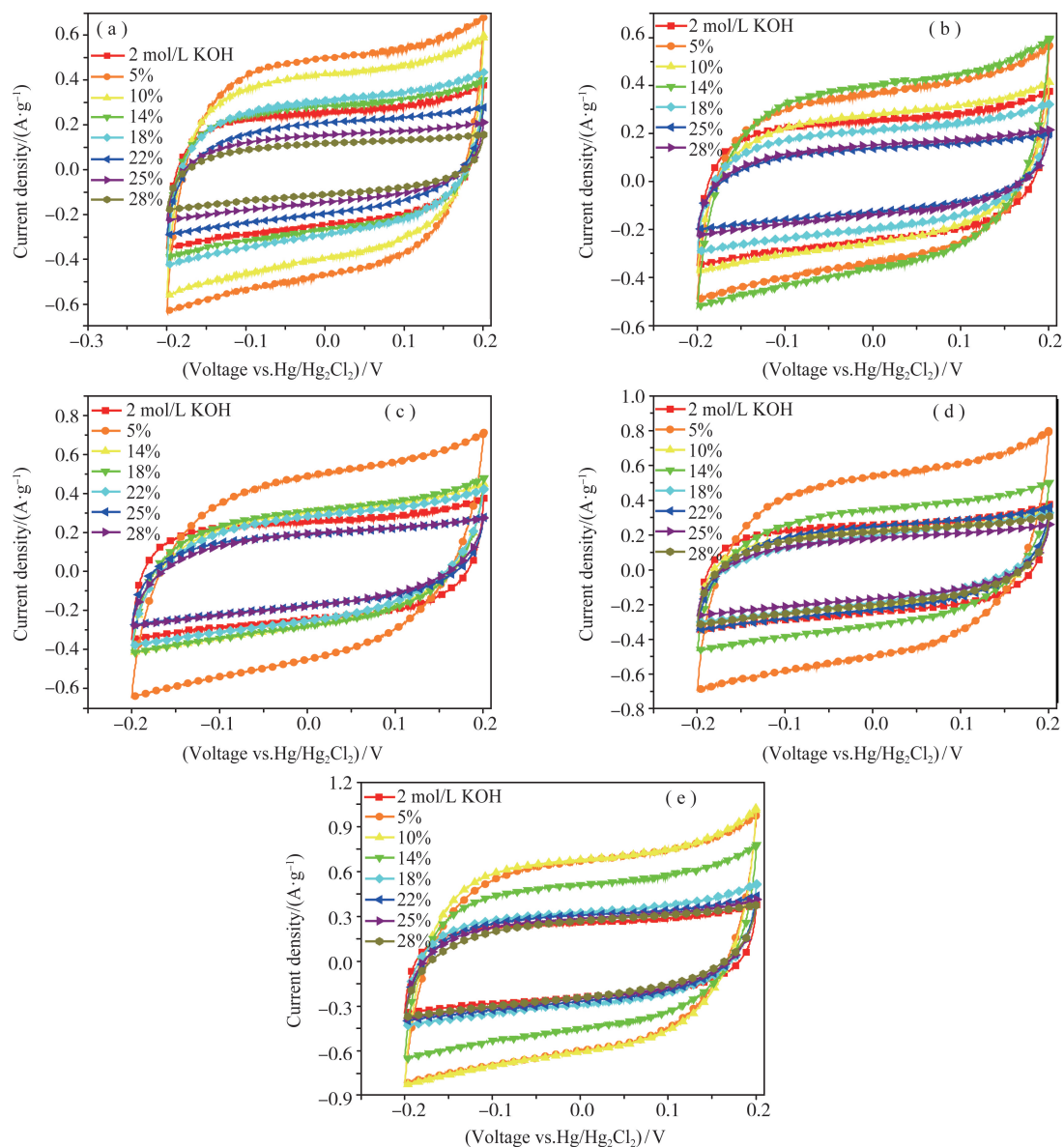
Fig. S2 Volatility analysis curve of SGE



注:(a) 红薯淀粉凝胶;(b) 土豆淀粉凝胶;(c) 莲藕淀粉凝胶;(d) 绿豆淀粉凝胶;(e) 玉米淀粉凝胶。

图 S3 SGE 的黏度分析曲线

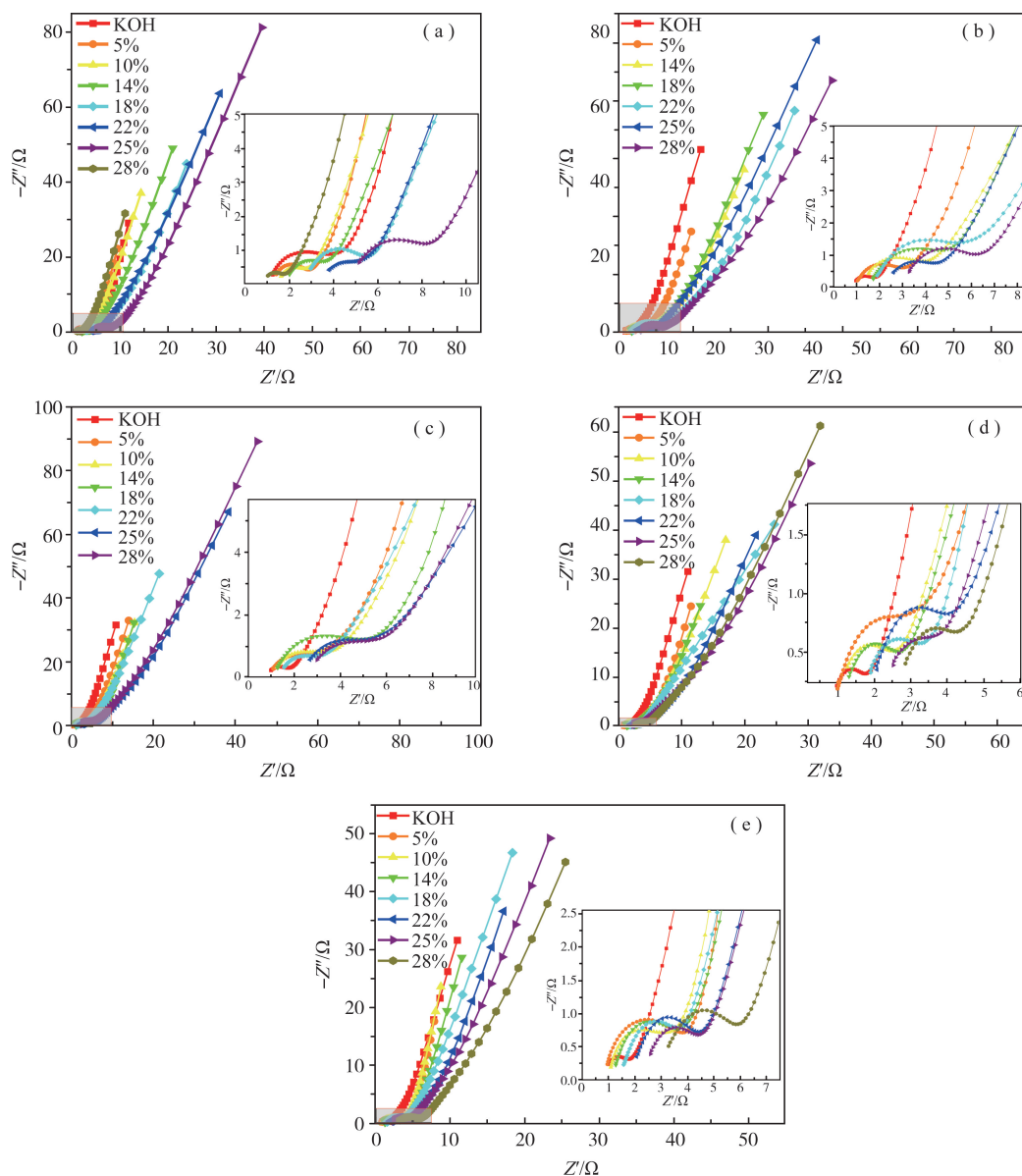
Fig. S3 Viscosity analysis curves of SGE



注: (a) 红薯淀粉凝胶; (b) 莲藕淀粉凝胶; (c) 绿豆淀粉凝胶; (d) 土豆淀粉凝胶; (e) 玉米淀粉凝胶。

图 S4 SGE-三电极体系在 30 mV/s 扫速下的 CV 曲线

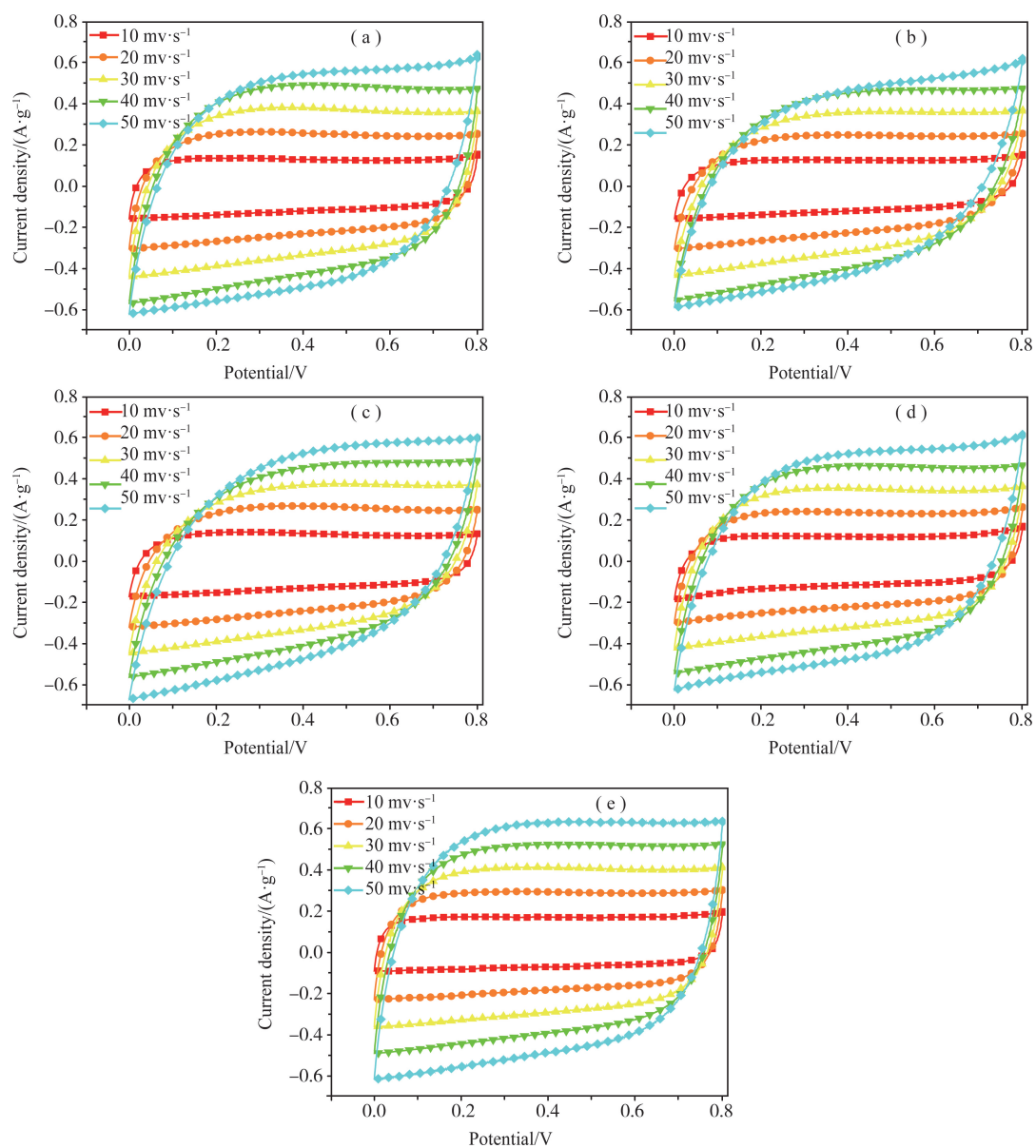
Fig. S4 CV curves of SGE- three-electrode system at 30 mV/s sweep speed



注:(a) 红薯淀粉凝胶;(b) 绿豆淀粉凝胶;(c) 莲藕淀粉凝胶;(d) 土豆淀粉凝胶;(e) 玉米淀粉凝胶。

图 S5 SGE-三电极体系的 EIS 曲线

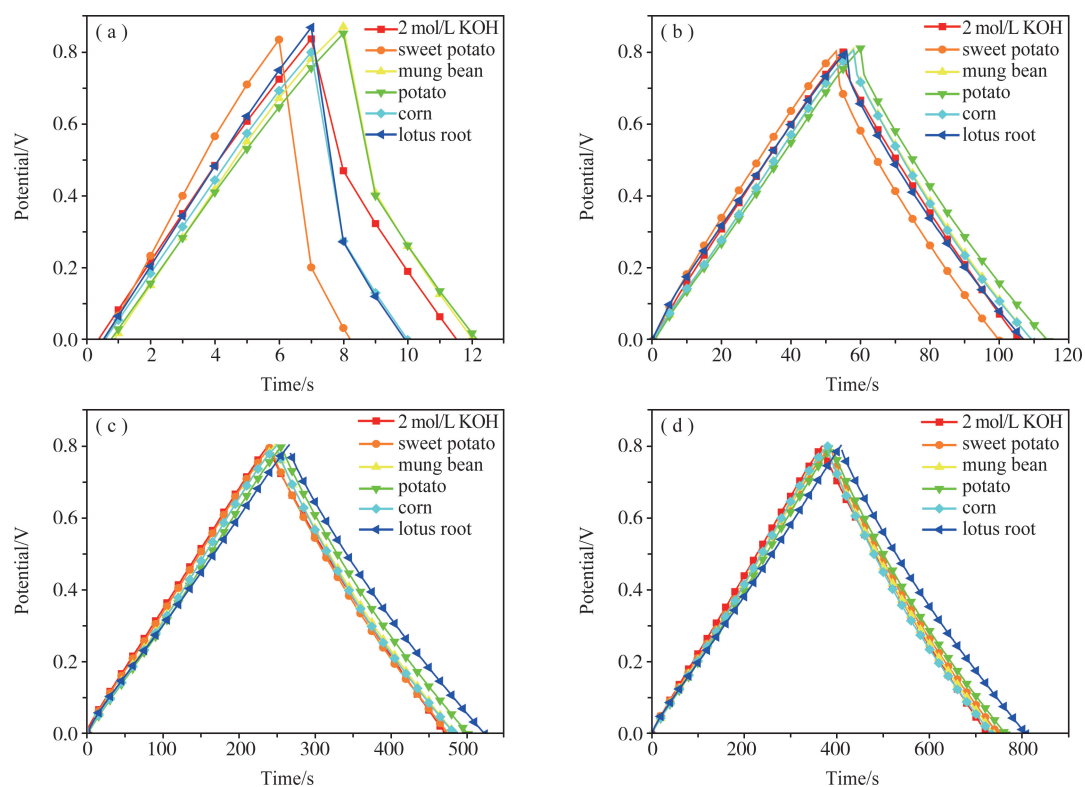
Fig. S5 EIS curves of SGE-three electrode system



注: (a) 红薯淀粉凝胶; (b) 绿豆淀粉凝胶; (c) 莲藕淀粉凝胶; (d) 土豆淀粉凝胶; (e) 玉米淀粉凝胶。

图 S6 SGE-超级电容器在不同扫速下的 CV 曲线

Fig. S6 CV curves of SGE supercapacitors at different sweep speeds



注: (a) 1.2 A/g; (b) 0.16 A/g; (c) 0.04 A/g; (d) 0.03 A/g。

图 S7 SGE-超级电容器在不同电流密度下的 GCD 曲线

Fig. S7 SGE- GCD curves of supercapacitor under different current densities

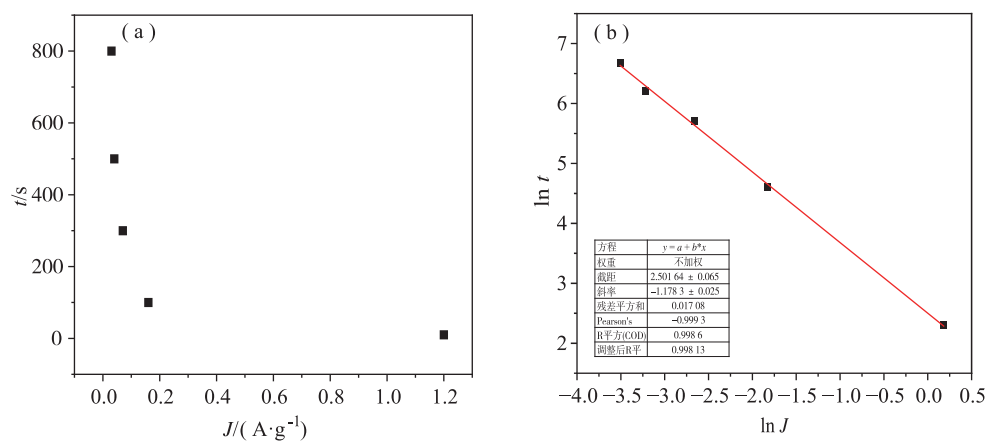


图 S8 (a) t - J 图; (b) $\ln t$ - $\ln J$ 图

Fig. S8 (a) t - J curves; (b) $\ln t$ - $\ln J$ curves